

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
22 janvier 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/007392 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C04B 28/02, 28/14, 24/28, 24/04, 24/08,
16/06, 20/00, B32B 13/02, B01C 5/06

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002163

(22) Date de dépôt international : 10 juillet 2003 (10.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02 08680 10 juillet 2002 (10.07.2002) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : RHO-
DIA POLYAMIDES INTERMEDIATES [FR/FR]; Av-
enue Ramboz BP 33, Avenue Ramboz BP 33, F-69192
SAINT FONS (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : ORANGE,
Gilles [FR/FR]; 7 Villa du bois Joli, F-95230 SOISY SOUS
MONTMORENCY (FR). JOUBERT, Daniel [FR/FR];
26, hameau du Bois du Luddé, F-60500 VINEUIL SAINT
FIRMIN (FR).

(74) Mandataire : ESSON, Jean-Pierre; RHODIA SER-
VICES, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de
Recherches de Lyon BP62, F-SAINT FONS Cedex 69192
(FR).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Titre: HYDRAULIC BINDER COMPOSITION

WO 2004/007392 A2

(54) Titre : COMPOSITION A BASE DE LIANT HYDRAULIQUE

(57) Abstract: The invention concerns in particular a composition designed for making an article comprising one or more super-
imposed layers having each a thickness less than 5 centimeters, containing a hydraulic binder and at least one compound selected
among an organic compound including at least two hydrophilic functions and a hydrophobic chain, and a polyamide oligomer. The
use of said additives in the presence of hydraulic binder enables manufacture of articles and coatings having good protection against
water uptake, satisfactory resistance to humidity and good mechanical properties such as rupture strength.

(57) Abrégé : La présente invention concerne notamment une composition destiné à la fabrication d'un article comprenant une ou
plusieurs couches superposées ayant chacune une épaisseur inférieure à 5 centimètres, comprenant un liant hydraulique et au moins
un composé choisi parmi un composé organique comprenant au moins deux fonctions hydrophiles et une chaîne hydrophobe, et un
oligomère de polyamide. L'utilisation de ces additifs en présence de liant hydraulique permet de fabriquer des articles et revêtements
ayant une bonne protection contre la reprise d'eau, une résistance à l'humidité satisfaisante et de bonnes propriétés mécaniques tel
que la résistance à la rupture.

Composition à base de liant hydraulique

La présente invention concerne notamment une composition destinée à la fabrication d'un article comprenant une ou plusieurs couches superposées ayant chacune une épaisseur inférieure à 5 centimètres, comprenant un liant hydraulique et au moins un composé choisi parmi un composé organique comprenant au moins deux fonctions hydrophiles et une chaîne hydrophobe, et un oligomère de polyamide.

L'utilisation de ces additifs en présence de liant hydraulique permet de fabriquer des articles et revêtements ayant une bonne protection contre la reprise d'eau et la fissuration, une résistance à l'humidité satisfaisante et de bonnes propriétés mécaniques telle que la résistance à la rupture.

Les liants hydrauliques sont généralement des ciments à base de silicates de calcium et/ou d'aluminates minéraux ou des plâtres à base de sulfate de calcium utilisés dans de nombreuses industries, particulièrement dans le domaine de la construction pour la réalisation d'infrastructure de bâtiments, d'ouvrages d'art, d'immeubles ou encore d'articles tels que des dalles ou des plaques et tuiles.

Les liants hydrauliques peuvent également être renforcés par des fibres pour la fabrication de fibrociments utilisés, par exemple, comme matériau pour la réalisation d'articles de revêtement de toiture, de tuyauterie ou de réservoir.

Les liants hydrauliques sont fabriqués à partir de matériaux naturels qui sont calcinés à de très haute température et transformés en composés minéraux capables de réagir avec l'eau pour produire un liant qui après durcissement forme une masse compacte présentant de bonnes propriétés mécaniques.

Toutefois, les articles obtenus à partir des liants hydrauliques connus dans l'art antérieur réagissent avec l'eau au cours du temps. La pénétration d'eau provoque des efflorescences à la surface des articles résultant de phénomènes de carbonatation, et peut éventuellement conduire à une dégradation des propriétés mécaniques. La pénétration de l'eau s'accompagne généralement d'une faible résistance au cycle gel/dégel des structures.

De même, les articles de faibles épaisseurs rencontrent lors de leur séchage des problèmes de fissuration, notamment provoqué par évaporation de l'eau.

De tels phénomènes peuvent affecter les propriétés mécaniques et la durabilité des articles ou ouvrages réalisés avec un tel liant.

Comme liant hydraulique présentant de tels inconvénients, on peut citer : le ciment portland, le ciment alumineux ou fondu, le ciment Prompt et les ciments naturels de type VICALPE et RAPIDE.

Il existe donc un besoin de liant hydraulique ayant une bonne tenue mécanique et ayant
5 une faible absorption de l'eau pour remédier aux inconvénients mentionnés précédemment.

Il a été constaté que l'utilisation d'additifs tels qu'un composé organique comprenant au moins deux fonctions hydrophiles et une chaîne hydrophobe et/ou un oligomère de polyamide comprenant un faible nombre d'unités récurrentes en présence de liant hydraulique permettait de fabriquer des articles et revêtements ayant une bonne protection
10 contre la reprise d'eau et une résistance à l'humidité satisfaisante.

Les articles ou revêtements selon l'invention obtenus à partir d'une composition comprenant un liant hydraulique et ces additifs présentent également de bonnes propriétés mécaniques telle que la résistance à la rupture et à la fissuration.

De très bons résultats ont notamment été observés sur des articles comprenant une ou
15 plusieurs couches superposées ayant chacune une épaisseur inférieure à 5 centimètres.

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un article comprenant une ou plusieurs couches superposées ayant chacune une épaisseur inférieure à 5 centimètres, obtenu par l'utilisation d'une composition comprenant un liant hydraulique et au moins un composé choisi parmi :

- 20 - un composé organique comprenant au moins deux fonctions hydrophiles et une chaîne hydrophobe, et
- un oligomère de polyamide comprenant moins de 20 unités récurrentes, préférentiellement moins de 10 unités récurrentes.

Les procédés de fabrication d'article de type ciments ou fibrociments sont largement
25 connus de l'art antérieur. A titre d'exemple on peut citer le procédé Hatscheck pour la fabrication de fibrociments, ou tout procédé connus de l'homme du métier pour la fabrication de matériaux cimentaires (coulage, injection ou projection, par exemple).

Généralement, le liant hydraulique est mélangé à une composition comprenant de l'eau et des additifs pour former les articles. On peut éventuellement chauffer et/ou malaxer
30 la composition avant de la laisser se prendre en masse dans un moule par exemple.

Selon les articles que l'on souhaite obtenir, un homme du métier est tout à fait à même de les fabriquer à partir d'une composition selon l'invention comprenant un liant hydraulique.

Selon l'invention les additifs tels que ledit composé organique, l'oligomère de polyamide ou encore des fibres, du latex et un copolymère amphiphile hydrosoluble peuvent

être ajoutés dans la composition au moment de la fabrication de l'article de manière extemporanée. Il est également possible que ces composés soit additionnés au liant hydraulique sec.

Préférentiellement, la composition selon l'invention comprend un latex et/ou des fibres.

5 Selon l'invention, la composition comprend préférentiellement de 0,05 à 10 % en poids dudit composé organique par rapport au poids total de liant hydraulique.

Préférentiellement, la composition comprend de 0,05 à 10 % en poids d'oligomère de polyamide par rapport au poids total de liant hydraulique.

10 Dans le cas où du latex est ajouté à la composition selon l'invention, celui-ci peut représenter de 0,1 à 15 % en poids par rapport au poids total de liant hydraulique.

Préférentiellement, la composition peut comprendre de 0,1 à 10 % en poids de fibres par rapport au poids total de liant hydraulique.

Ledit composé organique comprenant au moins deux fonctions hydrophiles et une chaîne hydrophobe comprend avantageusement des fonctions acides, halogénures d'acide
15 et/ou anhydrides d'acide. La chaîne hydrophobe peut être choisie parmi les chaînes aliphatiques, arylaliphatiques, aromatiques et alkylaromatiques. Cette chaîne hydrophobe peut comprendre de 2 à 30 atomes de carbone, de préférence de 4 à 13 atomes de carbones.

Préférentiellement, le composé organique est choisi dans le groupe constitué par
20 l'acide succinique, l'acide sébacique, l'acide adipique, l'acide octanodioïque, l'acide décanodioïque, l'acide dodécanoïque, l'acide brassylique, l'acide glutarique, ainsi que leurs sels, dérivés et/ou mélanges. Par exemple, le composé organique peut être un mélange d'acides adipique, d'acide glutarique et d'acide succinique ou un mélange d'acides pour la fabrication d'acide adipique.

25 Le sels de ces composés organiques sont préférentiellement solubles dans un milieu aqueux et peuvent être par exemple des sels de sodium, potassium, ammonium et de diamine.

Selon l'invention, les oligomères de polyamide sont préférentiellement obtenus à partir de monomère polyacides, tels que de l'acide adipique, de monomère polyamines, telles que
30 de l'hexaméthylènediamine, et/ou de monomère aminoacide tel que du ϵ -caprolactame. Les oligomères de polyamide sont préférentiellement obtenus à partir d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine. Ces deux monomères peuvent être utilisés dans l'oligomère en proportions stœchiométrique ou non- stœchiométrique, par exemple avec un excès d'un des deux monomères pouvant aller jusqu'à 50%. Les oligomères de polyamide peuvent porter

une fonction par exemple choisie parmi les phosphates, phosphonates, sulfonates, alkoxysilanes, dicarboxylates, amino-carboxylates, anhydrides, époxys et diols.

Préférentiellement, on peut utiliser un oligomère obtenu à partir d'acide adipique, d'hexaméthylène diamine et d'un autre monomère comportant les fonctions mentionnés
5 précédemment, telles que deux fonctions acides carboxyliques et une fonction acide sulfonique, par exemple l'acide isophtalique sulfoné AISNa.

Préférentiellement, le latex est un polymère filmogène insoluble dans l'eau préparé à partir d'au moins un monomère à insaturation éthylénique. Ledit monomère à insaturation éthylénique peut être choisi parmi le styrène, le butadiène, les esters acryliques ou
10 méthacryliques d'alkyle en C_1 - C_{12} et leurs acides correspondants, et les esters vinyliques. Avantageusement, le polymère filmogène insoluble dans l'eau est choisi parmi le groupe constitué par les homopolymères vinyliques ou acrylates, et les copolymères d'acétate de vinyle, de styrène/butadiène, de styrène/acrylate, d'esters acryliques et de styrène/butadiène/acrylate.

15 Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, la composition de l'invention comprend un copolymère amphiphile hydrosoluble choisi parmi :

(i) au moins un polymère obtenu par polymérisation

• d'au moins un monomère (I) éthyléniquement insaturé de type acide monocarboxylique ou polycarboxylique, ou bien précurseur d'acides carboxyliques de type
20 anhydride, aliphatique, cyclique, linéaire ou ramifié, et

• d'au moins un monomère hydrocarboné (II), linéaire ou ramifié, monoéthyléniquement insaturé

(ii) au moins un polymère issu de la polymérisation d'au moins un monomère (I) acide monocarboxylique ou polycarboxylique, ou anhydride, aliphatique, cyclique, linéaire ou
25 ramifié, éthyléniquement insaturé, et comprenant au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en C_4 - C_{30} , saturé ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes

(iii) au moins un polymère obtenu par modification chimique comme par exemple une esterification, une transesterification ou une amidification d'un polymère
30 précurseur comprenant d'une part des sites sur lesquels on peut greffer un greffon hydrophobe, comme par exemple des sites acides carboxyliques ou des esters, ce greffon comprenant d'autre part des motifs acides carboxyliques ou précurseurs d'acides carboxyliques.

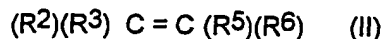
Selon un mode de réalisation particulier de la première variante (I), on peut citer tout d'abord les polymères issus de la polymérisation :

-d'au moins un monomère (I) de formule suivante :



5 formule dans laquelle les radicaux R^1 , R'^1 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné en $C_1 - C_{10}$ comprenant éventuellement un groupement - COOH, un groupement - COOH ; et

- d'au moins un monomère de formule (II) de formule suivante :



10 formule dans laquelle :

- le radical R^2 représente un atome d'hydrogène, radical alkyle, linéaire ou ramifié, en $C_1 - C_{10}$ éventuellement substitué par des hétéroatomes.;

-le radical R^3 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en $C_1 - C_{10}$ éventuellement substitué par des hétéroatomes, ou un radical $-O-R^4$, c'est à dire un ether vinylique, avec R^4 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en $C_1 - C_{10}$ éventuellement substitué par des hétéroatomes;

- le radical R^5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en $C_1 - C_{10}$ éventuellement substitué par des hétéroatomes.;

- le radical R^6 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en $C_1 - C_{10}$ éventuellement substitué par des hétéroatomes.;

20 étant entendu que au moins un des radicaux R^2 , R^3 , R^5 ou R^6 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en $C_1 - C_{10}$ éventuellement substitué par des hétéroatomes;

25 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le monomère de formule (I) est tel que l'un des radicaux R^1 est un atome d'hydrogène ; l'autre radical R^1 représente un atome d'hydrogène, un groupement -COOH ou un groupement - $(CH_2)_n - COOH$ dans lequel n est compris entre 1 et 4, un radical alkyle en $C_1 - C_4$; R'^1 représente un atome d'hydrogène, en groupement - $(CH_2)_m - COOH$ dans lequel m est compris entre 1 et 4, un radical alkyle en $C_1 - C_4$.

30 De préférence, l'une des radicaux R^1 représente un atome d'hydrogène, l'autre radical R^1 représente un atome d'hydrogène, un groupement -COOH ou $(CH_2) - COOH$, un radical méthyle, et R'^1 , représente un atome d'hydrogène, un groupement - $CH_2 COOH$ ou un radical méthyle.

Selon un mode de réalisation plus particulier, le monomère de formule (I) est choisi parmi les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, citraconique, maléique, fumarique, itaconique, ou crotonique.

De manière encore plus préférée le monomère de formule (I) est choisi parmi
5 l'anhydride maléique.

En ce qui concerne le monomère de formule (II), ce dernier peut être notamment choisi parmi l'éthylène, le propylène, le 1-butène, l'isobutylène, le n-1-pentène, le 2-méthyl 1-butène, le n-1-hexène, le 2-méthyl 1-pentène, le 4-méthyl 1-pentène, le 2-éthyl 1-butène, le diisobutylène (ou 2,4,4-triméthyl 1-pentène), le 2-méthyl 3,3-diméthyl 1-pentène, ou pour les
10 ether vinyliques parmi l'isobutylvinyl ether, le méthylvinyl ether, le 1-menthyl vinyl ether, le phenyl vinyl ether ou l'octadecylevinyl ether.

De préférence, le copolymère de formule (i) est issu de la polymérisation de l'anhydride maléique et de l'isobutylène.

Il est précisé que le polymère (i) est obtenu plus particulièrement en effectuant une
15 polymérisation radicalaire des monomères (I) et (II).

Ces composés sont bien connus de l'homme de l'art. A titre de polymère de ce type, on peut citer celui commercialisé sous la dénomination Geroxon® T36 (anhydride maléique/diisobutylène), commercialisé par Rhodia Chimie, le Sokalan® CP9 (anhydride maléique/oléfine) commercialisé par BASF, ainsi que les résines Gantrez commercialisées
20 par la société ISP.

Dans le cas où un copolymère amphiphile hydrosoluble tel que décrit ci-dessus est ajouté à la composition selon l'invention, celui-ci représente avantageusement 0,1 à 5 % en poids par rapport au poids total de liant hydraulique.

Les fibres peuvent être des fibres naturelles ou artificielles par exemple choisies dans le
25 groupe constitué par les fibres de verre, les fibres de carbone, les fibres d'acier, les fibres de polyamide, les fibres de polyester, les fibres de poly(alcool vinylique), les fibres de polypropylène, les fibres céramiques et les fibres de poly(acrylonitrile), leurs dérivées et/ou leurs mélanges.

Les fibres de polyamides utilisés seront avantageusement celles utilisés
30 habituellement dans le domaine des articles textiles ou des fils et fibres à applications techniques. A titre d'exemple, les polyamides qui peuvent être utilisés dans la présente invention comprennent le PA 6.6, le PA 6, le copolymère PA 6.6-PA 6, les polyamides semi-aromatiques, tels que le polyamide 6T, l'Amodel® (commercialisé par la société Amoco),

l'HTN® (commercialisé par la société DuPont), les autres polyamides 11, 12 et 4-6, par exemple, des copolyamides et/ou leurs mélanges. Les polyamides peuvent être de structure linéaire ou ramifiée, comme par exemple le polyamide étoile commercialisé par la société Rhodia sous la marque Technylstar®. Selon l'invention, il est possible que les fibres de polyamide soient traitées au préalable par un ou plusieurs additifs.

Préférentiellement, la composition selon l'invention comprend un copolymère amphiphile hydrosoluble tel que décrit ci-dessus, un latex, et éventuellement des fibres.

Préférentiellement, le liant hydraulique est à base d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par du silicate de calcium (ciment Portland), du sulfate de calcium (plâtre), du phosphate de calcium ou autres phosphates (ciment dentaire). Les liants hydrauliques peuvent être également conditionnés en mélange avec d'autres additifs tels que du sable ou du gravier par exemple, pour former un mortier prêt à l'emploi.

La présente invention concerne également une composition destinée à la fabrication d'un article comprenant une ou plusieurs couches superposées ayant chacune une épaisseur inférieure à 5 centimètres, comprenant un liant hydraulique et au moins un composé choisi parmi :

- un composé organique comprenant au moins deux fonctions hydrophiles et une chaîne hydrophobe, et
- un oligomère de polyamide comprenant moins de 20 unités récurrentes, préférentiellement moins de 10 unités récurrentes.

Cette composition peut également comprendre en outre au moins un composé choisi parmi le groupe constitué par un latex, un copolymère amphiphile hydrosoluble, et des fibres. Les latex, le copolymère amphiphile hydrosoluble et les fibres sont les mêmes que définis précédemment.

La présente invention concerne aussi un article comprenant une ou plusieurs couches superposées ayant chacune une épaisseur inférieure à 5 centimètres obtenu selon le procédé de fabrication et/ou la composition tels que définis précédemment.

Les articles selon l'invention peuvent être des tuiles, des plaques, des panneaux, des tuyaux, des blocs, des réservoirs, des dalles, des pavés ou des cloisons par exemple, ou encore des articles de type revêtement tels que des enduits, des coulis ou des chapes, par exemple.

Préférentiellement, l'article possède une épaisseur inférieure à 5 centimètres, avantageusement inférieure à 2 centimètres, et préférentiellement inférieur ou égal à 1 centimètre.

La présente invention concerne également l'utilisation d'une composition telle que
5 définie précédemment pour la fabrication d'article comprenant une ou plusieurs couches superposées ayant chacune une épaisseur inférieure à 5 centimètres tel qu'un enduis, un revêtement ou un coulis.

La présente invention concerne aussi l'utilisation d'une composition telle que définie
10 précédemment pour la fabrication d'article comprenant une ou plusieurs couches superposées ayant chacune une épaisseur inférieure à 5 centimètres tel qu'un fibrociment.

Exemple 1

Des gâteaux de ciments sont préparés selon une procédé qui consiste à filtrer une
suspension de ciment, de charges et d'additifs en présence de 0 % 0,5 % ou 1 % d'additifs
15 choisis parmi de l'acide adipique seul, ou un mélange d'acide adipique et de poudre latex à base de copolymère acétate-versatate (50/50 ou 25/75, respectivement).

La composition utilisée comprend 30 % de ciment (commercialisé par Lafarge sous la
référence HTS 52.5) dilué dans l'eau avec un rapport eau/ciment = 3 (E/C).

20 Le slurry comprenant les additifs est filtré pour obtenir un gâteau de ciment. Les gâteaux sont laissées 24 heures dans une salle conditionnée à 25°C et avec une humidité relative (HR) de 60% avant test. Les gâteaux ont une épaisseur approximative de 1 centimètre.

25 Les résultats sont mentionnés dans le tableau 1.

Tableau 1

Additifs	Adipique	Adipique + PAV 50/50	Adipique + PAV 25/75
0 %	Forte Fissuration	Forte Fissuration	Forte Fissuration
0,5 %	Légère Fissuration	Pas de Fissuration	Légère Fissuration
1 %	Pas de Fissuration	Pas de Fissuration	Pas de Fissuration

Adipique + PAV 50/50 représente un mélange de 50 % en poids d'acide adipique et de 50 % en poids de PAV.

5 Adipique + PAV 25/75 représente un mélange de 25 % en poids d'acide adipique et de 75 % en poids de PAV.

Ces résultats montrent une amélioration de la tenue du ciment par l'ajout d'additifs tels que de l'acide adipique ou de l'acide adipique et de la poudre latex acétate-versatate (PAV).

10 Exemple 2

Les objets en ciment obtenus dans l'exemple 1 sont soumis à deux tests mesurant la reprise d'humidité et l'absorption d'eau.

15 La mesure d'absorption d'eau est réalisée en exposant les objets de ciment additivés obtenus dans l'exemple précédent, préalablement séchés une heure dans une étuve à 80°C et pesés, dans une enceinte présentant une humidité relative (HR) de 75 % à 25°C pendant 2, 5 et 12 jours.

20 Le test de la goutte d'eau consiste à mesurer le temps nécessaire à la pénétration de quatre gouttes d'eau permutée déposées à température ambiante et après le même processus de séchage que précédemment sur la surface de l'objet ciment obtenu dans l'exemple.

Les résultats sont mentionnés dans le tableau 2.

Tableau 2

	% d'additifs	Absorption d'eau (RH 75 %, 25°C)			Test Goutte d'eau
		2 jours	5 jours	12 jours	Temps d'absorption (s)
Témoin	0	1,28	2	2,52	4
Adipique	0,5	0,75	1,38	1,81	7
Adipique-PAV 50/50	0,5	0,98	1,6	2,11	16
Adipique-PAV 50/50	1	0,89	1,49	1,99	34
Adipique-PAV 25/75	0,5	0,85	1,58	2,08	8
Adipique-PAV 25/75	1	0,82	1,38	1,82	17

Ces résultats montrent que l'on obtient une meilleure tenue à l'eau avec du ciment
comprenant des additifs tels que de l'acide adipique ou de l'acide adipique et de la poudre
5 latex acétate-versatate.

Exemple 3

On prépare à l'aide d'un mélangeur les compositions cimentaires suivantes:

Composition	1	2	3
Ciment commercialisé par Lafarge sous la référence HTS 52.5	100	100	100
Fumée de silice commercialisée par Elkem sous la référence 940 U	10	10	10
Acide adipique		0,4	2
Latex PAV22		0,3	1,5
Geroxon T36		0,3	1,5
Eau	50	50	50

10

On effectue ensuite une mesure de la densité de ces suspensions (par pesée de 250 cm³ de
cette suspension) et on constate que le système d'additif selon l'invention permet un
abaissement de cette densité

Densité de la pâte cimentaire	1,92	1,64	1,42
-------------------------------	------	------	------

On coule ensuite cette suspension dans des moules de dimension 16X4X4 cm, de manière à préparer des éprouvettes sur lesquelles plusieurs types de mesures vont être effectuées. On laisse vieillir ces éprouvettes 30 jours à température ambiante avant de faire ces

5 mesures, qui sont :

- la densité des éprouvettes , pour juger de la capacité "allégeante" du système d'additif

Composition	1	2	3
--------------------	----------	----------	----------

Densité de l'article en ciment après prise et vieillissement 30 Jours	1,65	1,47	1,21
---	------	------	------

- 10 • leur comportement vis à vis de l'eau (hydrophobie, effet perlant), à l'aide du test de la goutte d'eau tel que décrit à l'exemple 2, après séchage des éprouvettes dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 2. Le test est réalisé à la fois sur la surface externe de l'éprouvette, et sur la surface interne de l'éprouvette après avoir cassé cette dernière (test réalisé au niveau de la cassure)

15

	Temps d'absorption		
Composition	1	2	3
Surface externe de l'éprouvette	3 mn	15 mn	> 30 mn
Surface interne de l'éprouvette (après cassure)	15 secondes	5 mn	> 30 mn

- les propriétés de résistance mécanique, en flexion 3 points, selon la méthode de mesure décrite ci-dessous à l'exemple 4:

Composition	1	2	3
--------------------	----------	----------	----------

Contrainte maximale (max en kN)	0,3	0,35	0,51
----------------------------------	-----	------	------

20

Les propriétés de compression des éprouvettes des compositions 2 et 3 ne sont pas dégradées de manière rhédibitoire par rapport à l'éprouvette de la composition 1 malgré l'abaissement de la densité apportée par ces compositions 2 et 3

25 Exemple 4

Différent matériaux composites, de type fibrociment, d'une épaisseur de 5 millimètres ont été préparés comme indiqué ci-après.

La composition du fibrociment utilisé dans les exemples est la suivante :

	- ciment, commercialisé par Lafarge sous la référence HTS 52.5	200 g ;
	- fumée de silice, commercialisée par Elkem sous la référence 940 U	35 g ;
5	- cellulose extraite de <i>Pinus Radiata</i>	10 g ;
	- fibres de renfort polyamide	5 g ;
	- additifs	2g ;
	- eau	750 g

10 La cellulose est d'abord déulpée durant une heure sous agitation intense, puis les autres ingrédients sont ajoutés. L'ensemble, après malaxage pendant 15 minutes, est versé dans un moule, tiré sous léger vide primaire. Le gâteau résultant est alors soumis à une pression de 10 tonnes (10 MPa) afin de mettre en forme les échantillons. Pour chaque formulation, 6 éprouvettes de fibrociment sont fabriquées : dimensions 120 x 30 x 5 mm.

15

Ces éprouvettes sont laissées 24 heures à température ambiante dans une enceinte saturée en humidité, puis sont mises en maturation 24 heures à 60°C dans une enceinte toujours saturée en humidité, et finalement laissées au moins 24 heures dans une salle conditionnée à 20°C et avec une humidité relative (HR) de 65% avant test.

20

Les essais mécaniques sont réalisés en flexion 3 points (entre axe : 100 mm), à une vitesse d'essai de 0,1 mm/min. Ce test est un test classique de flexion 3 points. On enregistre la courbe Force-Déplacement, et on calcule la contrainte équivalente correspondant au maximum de charge (max). On calcule également la contrainte équivalente correspondant à une flèche de l'éprouvette de 2mm.

25

Dans tous les cas il n'est pas noté d'apparition de fissure sur les bords des éprouvettes, même lors du vieillissement à long terme des produits.

30

Le tableau 3 présente l'accroissement relatif de la contrainte maximale obtenue lors du test d'un fibrociment renforcé avec additif, par rapport à la contrainte maximale obtenue lors du test d'un fibrociment sans additif. Cet accroissement relatif est noté max.

Tableau 3

Additif	max
Oligomère PA acide	+ 30%
Oligomère PA AISNa	+ 7%
Adipique	+ 20%
Adipique + Latex PAV22 (50/50)	+ 22%
Latex PAV22	+ 10%

L'oligomère PA acide est obtenu par condensation d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine avec une sur stœchiométrie en acide de 20 % par rapport à la stœchiométrie d'équilibre (1 mole de diacide pour 1 mole de diamine) comportant environ de 8 à 14 motifs.

L'oligomère PA AISNa est un sel de sodium d'oligomère polyamide sulfoné obtenu par polycondensation de 3 monomères (acide adipique, hexaméthylène diamine et acide isophthalique sulfoné) comportant environ de 8 à 14 motifs.

10

Le PAV22 de nom commercial Rhoximat® PAV22 est une poudre de latex à base de copolymère acétate-versatate.

Les courbes représentant la contrainte supportée en fonction de la flèche de l'éprouvette sont reportées sur la Figure 1 (fibrociments avec fibres polyamide et addition d'oligomères polyamide) et sur la Figure 2 (fibrociments renforcés avec fibres polyamide et addition adipique et/ou latex).

15

Sur ces Figures, les abscisses correspondent à la flèche de l'éprouvette en millimètres, les ordonnées correspondent à la contrainte de flexion en MPa.

20

Les fibres polyamides utilisées sont les suivantes :

- Fibre PA 0,6 dtex : c'est une fibre de polyamide 66 de section ronde, fine et produite par Rhodia Technical Fibers pour application Flock. C'est une fibre non frisée coupée à 6mm dont les caractéristiques mécaniques sont notamment un allongement à la rupture de 80%.
- Fibre PA 0,5 dtex : c'est une fibre de polyamide 66 de section ronde, ultra-fine et produite par Rhodia Technical Fibers pour application Flock. C'est une fibre non frisée coupée à 6mm dont les caractéristiques mécaniques sont notamment un allongement à la rupture de 20%.

Sur la Figure 1 :

- La courbe A correspond aux fibres de polyamide (fibre PA 0,5 dtex) seules ;
- La courbe B correspond au mélange de fibres de polyamide (fibre PA 0,5 dtex) et d'oligomère de polyamide acide ; et
- La courbe C correspond au mélange de fibres de polyamide (fibre PA 0,5 dtex) et d'oligomère AISNa.

Sur la Figure 2 :

- La courbe A correspond aux fibres de polyamide (fibre PA 0,6 dtex) seules;
 - La courbe D correspond au mélange de fibres de polyamide (fibre PA 0,6 dtex) et de PAV22;
 - La courbe E correspond au mélange de fibres de polyamide (fibre PA 0,6 dtex), d'acide adipique et de PAV22 (50/50 : adipique/PAV22), et
 - la courbe F correspond au mélange de fibres de polyamide (fibre PA 0,6 dtex) et d'acide d'adipique.
- La contrainte maximale supportable par le fibrociment est augmentée en présence d'additifs. De plus, la ductilité du matériau peut être sensiblement accrue par l'ajout d'un additif ce qui représente une amélioration notable des propriétés d'usage.

Les résultats obtenus dans les Figures 1 et 2 montrent l'intérêt d'utiliser des fibres de faible titre de manière à obtenir un gain maximum tant sur la contrainte maximale supportable par le matériau que sur sa ductilité.

Exemple 5

Différents matériaux composites, de type fibrociment, d'une épaisseur de 5 millimètres ont été préparés comme indiqué ci-après.

- 5 La composition du fibrociment utilisé dans les exemples est la suivante :

	- ciment, commercialisé par Lafarge sous la référence HTS 52.5	200 g ;
	- fumée de silice, commercialisée par Elkem sous la référence 940 U	35 g ;
	- cellulose extraite de <i>Pinus Radiata</i>	10 g ;
10	- fibres de renfort	5 g ;
	- additifs	2g ;
	- eau	750 g

- 15 La cellulose est d'abord dépulpée durant une heure sous agitation intense, puis les autres ingrédients sont ajoutés. L'ensemble, après malaxage pendant 15 minutes, est versé dans un moule, tiré sous léger vide primaire. Le gâteau résultant est alors soumis à une pression de 10 tonnes (10 MPa) afin de mettre en forme les échantillons. Pour chaque formulation, 6 éprouvettes de fibrociment sont fabriquées : dimensions 120 x 30 x 5 mm.

- 20 Ces éprouvettes sont laissées 24 heures à température ambiante dans une enceinte saturée en humidité, puis sont mises en maturation 24 heures à 60°C dans une enceinte toujours saturée en humidité, et finalement laissées au moins 24 heures dans une salle conditionnée à 20°C et avec une humidité relative (HR) de 65% avant test.

- 25 Les essais mécaniques sont réalisés en flexion 3 points (entre axe : 100 mm), à une vitesse d'essai de 0,1 mm/min. Ce test est un test classique de flexion 3 points. On enregistre la courbe Force-Déplacement, et on calcule la contrainte équivalente correspondant au maximum de charge (max). On calcule également la contrainte équivalente correspondant à une flèche de l'éprouvette de 2mm.

30

Dans tous les cas il n'est pas noté d'apparition de fissure sur les bords des éprouvettes, même lors du vieillissement à long terme des produits.

Le système d'additifs suivant a été utilisé (les pourcentages exprimés sont des pourcentages en poids :

- Latex PAV22 40%
- Adipique 40%
- 5 - Géropon T36 20%

Ces additifs sont utilisés à une teneur de 1% en poids par rapport au ciment.

- 10 Les fibres utilisées sont des fibres de polyamide PA 6.6 de type 78f136 coupées à 6mm , ou des fibres APV RM 182® commercialisées par la société Kurarray coupées à 6 mm

La contrainte maximale supportable par le fibrociment en présence de fibres (APV, ou PA) est maintenue en présence d'additifs.

De plus, la densité des matériaux est sensiblement réduite.

- 15 Enfin, le pouvoir hydrohobant est nettement amélioré en présence des additifs.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un article comprenant une ou plusieurs couches superposées ayant chacune une épaisseur inférieure à 5 centimètres, obtenu par
5 l'utilisation d'une composition comprenant un liant hydraulique et au moins un composé choisi parmi :
 - un composé organique comprenant au moins deux fonctions hydrophiles et une chaîne hydrophobe, et
 - un oligomère de polyamide comprenant moins de 20 unités récurrentes.
- 10 2. Procédé de fabrication selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition comprend un latex.
- 15 3. Procédé de fabrication selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la composition comprend des fibres.
- 20 4. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la composition comprend de 0,05 à 10 % en poids dudit composé organique par rapport au poids total de liant hydraulique.
- 25 5. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que la composition comprend de 0,1 à 15 % en poids de latex par rapport au poids total de liant hydraulique.
- 30 6. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que la composition comprend de 0,1 à 10 % en poids de fibres par rapport au poids total de liant hydraulique.
7. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les fonctions hydrophiles du composé organique sont des fonctions choisies parmi les fonctions acides, halogénures d'acide et anhydrides d'acide.

8. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le composé organique comprend une chaîne hydrophobe choisie parmi les chaînes aliphatiques, arylaliphatiques, aromatiques et alkylaromatiques.
- 5 9. Procédé de fabrication selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la chaîne hydrophobe comprend de 2 à 30 atomes de carbone, de préférence de 4 à 13 atomes de carbones.
- 10 10. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le composé organique est choisi dans le groupe constitué par l'acide succinique, l'acide sébacique, l'acide adipique, l'acide octanodioïque, l'acide décanodioïque, l'acide dodécanoïque, l'acide brassylique, l'acide glutarique, ainsi que leurs sels, dérivés et/ou mélanges.
- 15 11. Procédé de fabrication selon la revendication 10, caractérisé en ce que le composé organique est un mélange d'acides adipique, d'acide glutarique et d'acide succinique.
- 20 12. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 2 à 11, caractérisé en ce que le latex est un polymère filmogène insoluble dans l'eau préparé à partir d'au moins un monomère à insaturation éthylénique.
- 25 13. Procédé de fabrication selon la revendication 12, caractérisé en ce que le monomère à insaturation éthylénique est choisi parmi le styrène, le butadiène, les esters acryliques ou méthacryliques d'alkyle en C₁-C₁₂ et leurs acides correspondants, et les esters vinyliques.
- 30 14. Procédé de fabrication selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que le polymère filmogène insoluble dans l'eau est choisi parmi le groupe constitué par les homopolymères vinylique ou acrylates, et les copolymères d'acétate de vinyle, de styrène/butadiène, de styrène/acrylate, d'esters acryliques et de styrène/butadiène/acrylate.

15. Procédé de fabrication selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition comprend un copolymère amphiphile hydrosoluble étant choisi parmi :

- (i) au moins un polymère obtenu par polymérisation
- 5 ◦ d'au moins un monomère (I) éthyléniquement insaturé de type acide monocarboxylique ou polycarboxylique, ou bien précurseur d'acides carboxyliques de type anhydride, aliphatique, cyclique, linéaire ou ramifié, , et
- d'au moins un monomère hydrocarboné (II), linéaire ou ramifié, monoéthyléniquement insaturé ,
- 10 (ii) au moins un polymère issu de la polymérisation d'au moins un monomère (I) acide monocarboxylique ou polycarboxylique, ou anhydride, aliphatique, cyclique, linéaire ou ramifié, éthyléniquement insaturé, et comprenant au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en C₄-C₃₀, saturé ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,
- 15 (iii) au moins un polymère obtenu par modification chimique comme par exemple une esterification, une transesterification ou une amidification d'un polymère précurseur comprenant d'une part des sites sur lesquels on peut greffer un greffon hydrophobe, comme par exemple des sites acides carboxyliques ou des esters, ce greffon hydrophobe comprenant d'autre part des motifs acides
- 20 carboxyliques ou précurseurs d'acides carboxyliques.

16. Procédé de fabrication selon la revendication 15, caractérisé en ce que dans la variante (i)

- le monomère (I) a la formule suivante :

25 $(R^1)(R^1) \text{ C} = \text{C}(R^1) - \text{COOH}$ (I)
formule dans laquelle les radicaux R^1 , R^1 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné en $C_1 - C_{10}$ comprenant éventuellement un groupement - COOH, un groupement - COOH ; et

- le monomère de formule (II) a la formule suivante :

$$30 \quad (R^2)(R^3) \text{ C} = \text{C} (R^5)(R^6) \quad (II)$$

formule dans laquelle :

- le radical R² représente un atome d'hydrogène, radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁ - C₁₀ éventuellement substitué par des hétéroatomes ;
- le radical R³ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁ - C₁₀ éventuellement substitué par des hétéroatomes, ou un radical -O-R⁴, c'est à dire un

ether vinylique, avec R⁴ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁ - C₁₀ éventuellement substitué par des hétéroatomes;

- le radical R⁵ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁ - C₁₀ éventuellement substitué par des hétéroatomes.;

- 5 - le radical R⁶ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁ - C₁₀ éventuellement substitué par des hétéroatomes.;
- étant entendu que au moins un des radicaux R², R³, R⁵ ou R⁶ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁ - C₁₀ éventuellement substitué par des hétéroatomes;

- 10 17. Procédé de fabrication selon la revendication 16, caractérisé en ce que le monomère de formule (I) est tel que :

- l'un des radicaux R¹ est un atome d'hydrogène ;

- l'autre radical R¹ représente un atome d'hydrogène, un groupement -COOH ou un groupement - (CH₂)_n - COOH dans lequel n est compris entre 1 et 4, un radical alkyle en C₁-C₄ ;

- 15 - R'¹ représente un atome d'hydrogène, en groupement -(CH₂)_m - COOH dans lequel m est compris entre 1 et 4, un radical alkyle en C₁-C₄.

- 20 18. Procédé de fabrication selon la revendication 17, caractérisé en ce que le monomère de formule (I) est tel que :

- l'un des radicaux R¹ représente un atome d'hydrogène,

- l'autre radical R¹ représente un atome d'hydrogène, un groupement -COOH ou (CH₂)-COOH, un radical méthyle, et

25 - R'¹ représente un atome d'hydrogène, un groupement -CH₂ COOH ou un radical méthyle.

- 30 19. Procédé de fabrication selon la revendication 18, caractérisé en ce que le monomère de formule (I) est choisi parmi les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, citraconique, maléique, fumarique, itaconique, ou crotonique

20. Procédé de fabrication selon la revendication 19, caractérisé en ce que le monomère de formule (I) est l'anhydride maléique

- 35 21. Procédé de fabrication selon la revendication 16, caractérisé en ce que le monomère de formule (II), est choisi parmi l'éthylène, le propylène, le 1-butène,

l'isobutylène, le n-1-pentène, le 2-méthyl 1-butène, le n-1-hexène, le 2-méthyl 1-pentène, le 4-méthyl 1-pentène, le 2-éthyl 1-butène, le diisobutylène (ou 2,4,4-triméthyl 1-pentène), le 2-méthyl 3,3-diméthyl 1-pentène, l'isobutylvinyl ether, le methylvinyl ether, le 1-menthyl vinyl ether, le phenyl vinyl ether ou l'octadecylevinyl ether

5

22. Procédé de fabrication selon l'une des revendications 16 à 21, caractérisé en ce que le copolymère de formule (i) est issu de la polymérisation de l'anhydride maléique et de l'isobutylène

10

23. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 15 à 22, caractérisé en ce que la composition comprend de 0,1 à 5% en poids de copolymère amphiphile hydrosoluble par rapport au poids total de liant hydraulique

15

24. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 3 à 23, caractérisé en ce que les fibres sont choisies dans le groupe constitué par les fibres de verre, les fibres de carbone, les fibres d'acier, les fibres de polyamide, les fibres de polyester, les fibres de poly(alcool vinylique), les fibres de polypropylène et les fibres de poly(acrylonitrile), leurs dérivées et/ou leurs mélanges.

20

25. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisé en ce que ledit liant hydraulique est à base d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par du silicate de calcium, du sulfate de calcium et du phosphate de calcium.

25

26. Composition destinée à la fabrication d'un article comprenant une ou plusieurs couches superposées ayant chacune une épaisseur inférieure à 5 centimètres, comprenant un liant hydraulique et au moins un composé choisi parmi :

30

- un composé organique comprenant au moins deux fonctions hydrophiles et une chaîne hydrophobe, et
- un oligomère de polyamide comprenant moins de 20 unités récurrentes.

35

27. Composition selon la revendication 26, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un composé choisi parmi le groupe constitué par un latex, un copolymère amphiphile hydrosoluble, et des fibres.

28. Article comprenant une ou plusieurs couches superposées ayant chacune une épaisseur inférieure à 5 centimètres obtenu selon le procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 25 ou à partir de la composition selon l'une
5 quelconque des revendications 26 à 27.

29. Utilisation d'une composition selon la revendication 26 ou 27 pour la fabrication d'article comprenant une ou plusieurs couches superposées ayant chacune une épaisseur inférieure à 5 centimètres tel qu'un enduis, un revêtement ou un coulis.
10

30. Utilisation d'une composition selon la revendication 26 ou 27 pour la fabrication d'article comprenant une ou plusieurs couches superposées ayant chacune une épaisseur inférieure à 5 centimètres tel qu'un fibrociment.
15

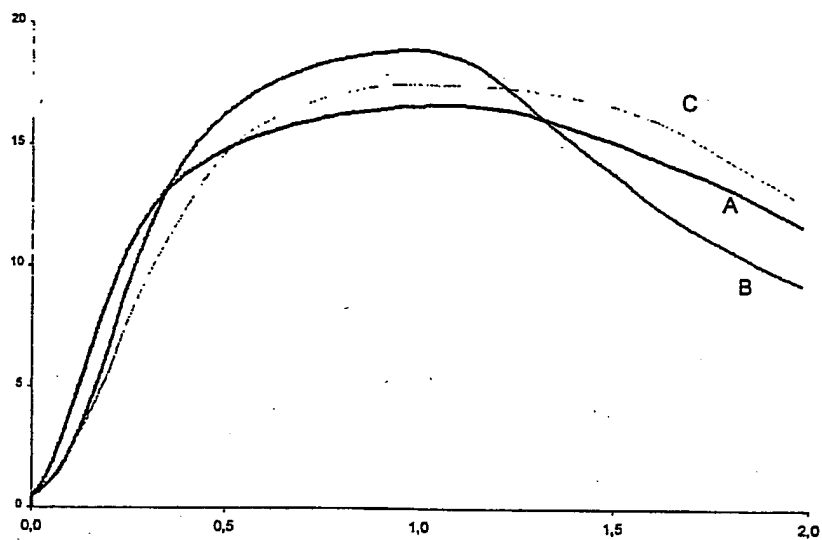


FIGURE 1

5

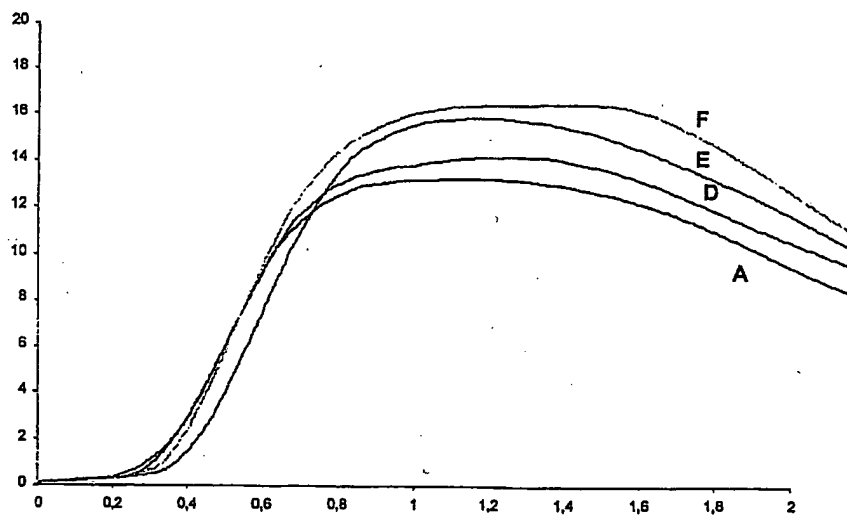


FIGURE 2

10